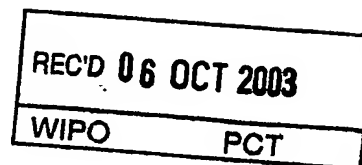




PCT/R03/01991

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le \_\_\_\_\_

**BEST AVAILABLE COPY**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIÈGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/3

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 540 W / 260539

<b>RENSEIGNEMENTS GÉNÉRAUX</b> DATE <b>28 JUIN 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>28 JUIN 2002</b> N° <b>0208088</b>		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> ANDRIEU Isabelle Direction de la Propriété Industrielle RHODIA SERVICES 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02085 / IA			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N°		Date	
ou demande de certificat d'utilité initiale N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N°		Date	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE POUR ACCELERER LA PRISE D'UNE COMPOSITION DE LIANTS MINERAUX HYDRAULIQUES ADJUVENTEE EN ADDITIF COMPRENANT DES FONCTIONS HYDROPHILES, AINSI QUE LA COMPOSITION SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENUE PAR CE PROCEDE ET SON UTILISATION			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6 .	
Code APE-NAF			
Adresse		Rue 26, Quai Alphonse Le Gallo	
		Code postal et ville 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 55 38 40 00	
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>28 JUIN 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0208088</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 02085 / IA	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>MANDATAIRE</b>			
Nom		ANDRIEU	
Prénom		Isabelle	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11.02.1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 24	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  ANDRIEU Isabelle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  28 JUIN 2002 P. BERNOUIS	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 3.../3...

Réserve à l'INPI	
REMISSÉ EN PLEIN	22 JUIN 2002
DATE	75 INPI PARIS
LIEU	0208088
N° D'ENREGISTREMENT	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 029 W / 260859

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		R 02085 / IA	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation	
		Date [ ]/[ ]/[ ] N°	
		Pays ou organisation	
		Date [ ]/[ ]/[ ] N°	
		Pays ou organisation	
		Date [ ]/[ ]/[ ] N°	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		1 . 8 . 0 . 0 . 8 . 9 . 0 . 1 . 3	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75794	PARIS CEDEX 16
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) ANDRIEU Isabelle		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  P. BERNOUIS	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

**Procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles, ainsi que la composition susceptible d'être obtenue par ce procédé et son utilisation**

---

5

L'invention concerne un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

10 L'invention concerne également une composition de liants minéraux hydrauliques susceptible d'être obtenue par ce procédé pour accélérer la prise.

L'invention concerne également l'utilisation de cette composition de liants minéraux hydrauliques dans l'industrie du bâtiment, du génie civil ou du pétrole.

15

Les liants hydrauliques sont généralement à base de ciment. Ils peuvent être sous forme de coulis, mortiers ou bétons. Ils sont utilisés par exemple dans les applications suivantes : les ciment-colles carrelage, les enduits de lissage et de ragréage, les colles et enduits pour complexes isolants, les mortiers de  
20 réparation, les revêtements d'étanchéité et les coulis de cimentation des puits de pétrole.

Néanmoins, quelques problèmes communs à ces applications ont été constatés, à savoir :

- 25
- l'adhérence sur un support souvent peu rugueux,
  - les retraits différentiels du liant hydraulique par rapport au support et parfois à l'élément à coller,
  - les déformations volumiques dues aux variations de l'hygrométrie.

30

La mise au point et l'emploi d'additifs hydrophiles et en particulier de polymères filmogènes comprenant des groupements hydrophiles dans ces mortiers ont apporté, dès 1960, des solutions remarquables à ces problèmes, au point qu'ils sont devenus d'un usage courant et peu à peu indispensables. Ils ont, en outre, apporté d'autres propriétés après durcissement des compositions de liants  
35 minéraux hydrauliques telles que l'adhésion sur divers substrats, l'étanchéité, la souplesse, et les propriétés mécaniques.

Or, il se trouve que la présence de ces additifs hydrophiles présente des inconvénients dans l'application visée.

5 On observe en particulier, lorsqu'on utilise un liant hydraulique adjuventé en additif comprenant des fonctions hydrophiles, une augmentation importante du temps de prise de ce liant hydraulique, et plus particulièrement lorsque le liant hydraulique est à base de ciment Portland. Ce phénomène est encore plus marqué lorsque le liant hydraulique est à base de ciment Portland 52.5. CPA cem1.

10

Cet inconvénient peut s'avérer complètement rédhibitoire dans les utilisations dans le domaine de la construction où les temps d'attente avant de pouvoir effectuer l'opération suivante sont toujours réduits au maximum.

15 Par ailleurs, ces liants hydrauliques adjuvantés en additifs hydrophiles présentent également l'inconvénient de diminuer le temps ouvert, c'est-à-dire le temps pendant lequel l'utilisateur peut attendre avant de poser le carreau lorsqu'on utilise ledit liant hydraulique dans un mortier colle.

20

La présente invention a été mise au point afin de résoudre les problèmes mentionnés plus haut.

25 Un des buts de la présente invention est de fournir un procédé pour obtenir une composition de liant hydraulique adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus.

30 Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liant hydraulique adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour augmenter le temps ouvert d'une composition de liant hydraulique adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

35

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles

5 hydratés à la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

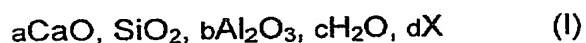
L'invention concerne également une composition de liants minéraux hydrauliques susceptible d'être obtenue par ce procédé pour accélérer la prise.

10 L'invention concerne également l'utilisation de cette composition de liants minéraux hydrauliques dans l'industrie du bâtiment, du génie civil ou du pétrole.

Ainsi, la présente invention a tout d'abord pour objet un procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés à la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles.

20

Par silicates de calcium hydratés ou CSH, on entend au sens de l'invention des composés de formule (I) suivante :



25

dans laquelle X représente un alcalin choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs ou leur mélange, avec

$$0 \leq a \leq 2$$

$$0 \leq b \leq 1$$

30

$$1 \leq c \leq 5$$

$$0 \leq d \leq 1$$

De préférence, on utilise des composés de formule (I) dans laquelle :

$$0 \leq a \leq 0,66$$

35

$$0 \leq b \leq 1$$

$$1 \leq c \leq 5$$

$$0 \leq d \leq 0,4$$

Les CSH peuvent être préparés par des méthodes de synthèse connues de l'homme de l'art. On peut citer notamment les pages 132 et suivantes du livre intitulé « Cement chemistry », 2<sup>nd</sup> edition, H.F.W. Taylor, Thomas Telford Services Ltd, 1997 qui sont incorporées par référence.

Ils sont généralement préparés par mise en suspension d'un mélange des composés suivants :

- de la chaux préparée par calcination-décarbonatation de calcite à 1000°C ;
  - et de la silice de précipitation,
- le mélange étant mis sous agitation pendant une semaine, puis filtré et séché.

Le séchage est un paramètre important dans la préparation et on préfère effectuer un rinçage par de l'acétone suivi par un rinçage avec de l'éther afin d'obtenir un très bon séchage de la composition de silicates de calcium hydratés.

Toute autre méthode de synthèse à partir d'hydratation de ciment en suspension diluée ou à partir de poudres à propriétés pouzzolaniques est également utilisable.

Dans le cas particulier où a, b et d sont nuls, le composé de formule (I) représente de la silice.

De bons résultats ont été obtenus en utilisant de la silice ayant une grande surface spécifique comme par exemple de la silice de précipitation ou de la silice de type aérosil.

Par silice de grande surface spécifique on entend une silice ayant une surface spécifique d'au moins 200 m<sup>2</sup> /g et de préférence d'au moins 300 m<sup>2</sup> /g.

Les silicates de calcium hydratés ou la silice de grande surface spécifique doivent être ajoutés dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique dans une quantité suffisante.

Par quantité suffisante, on entend au sens de la présente invention, une quantité suffisante pour diminuer sensiblement l'effet du retard de prise des compositions



$$0 \leq d \leq 0,4$$

---

Les CSH peuvent être préparés par des méthodes de synthèse connues de l'homme de l'art.

---

5

Ils sont généralement préparés par mise en suspension d'un mélange des composés suivants :

- de la chaux préparée par calcination-décarbonatation de calcite à 1000°C ;
- et de la silice de précipitation,

10 le mélange étant mis sous agitation pendant une semaine, puis filtré et séché.

Le séchage est un paramètre important dans la préparation et on préfère effectuer un rinçage par de l'acétone suivi par un rinçage avec de l'éther afin d'obtenir un très bon séchage de la composition de silicates de calcium hydratés.

15

Toute autre méthode de synthèse à partir d'hydratation de ciment en suspension diluée ou à partir de poudres à propriétés pouzzolaniques est également utilisable.

20 Dans le cas particulier où a, b et d sont nuls, le composé de formule (I) représente de la silice.

De bons résultats ont été obtenus en utilisant de la silice ayant une grande surface spécifique comme par exemple de la silice de précipitation ou de la silice de type aérosil.

25

Par silice de grande surface spécifique on entend une silice ayant une surface spécifique d'au moins 200 m<sup>2</sup> /g et de préférence d'au moins 300 m<sup>2</sup> /g.

30 Les silicates de calcium hydratés ou la silice de grande surface spécifique doivent être ajoutés dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique dans une quantité suffisante.

35 Par quantité suffisante, on entend au sens de la présente invention, une quantité suffisante pour diminuer sensiblement l'effet du retard de prise des compositions

---

de liants minéraux hydrauliques adjuventées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique.

Or cet effet de diminution du retard de prise dépend de la quantité et de la nature de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles présent dans le liant minéral hydraulique.

C'est la raison pour laquelle on préfère exprimer cette quantité sous la forme d'un rapport silicate de calcium hydraté ou de silice de grande surface spécifique / additif comprenant des fonctions hydrophiles.

D'une manière générale, la quantité de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques est comprise entre 0,5 et 200% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

De préférence, cette quantité est comprise entre 10 et 100% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

De manière encore plus préférentielle, cette quantité est d'environ 50% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

Le taux de 50% semble approprié, un taux trop élevé de silicates de calcium hydratés pourrait entraîner de mauvaises propriétés mécaniques finales de la composition de liants minéraux hydrauliques.

L'additif comprenant des fonctions hydrophiles peut être un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques.

D'une manière générale, les polymères filmogènes sous forme de dispersion aqueuse (latex) ou sous forme de poudres redispersables ne sont pas stables à la polymérisation ou au stockage si elles ne présentent pas de groupements hydrophiles anioniques à la surface des particules.

C'est la raison pour laquelle on introduit ces groupements pendant la polymérisation en émulsion en ajoutant des monomères fonctionnalisés ou des tensioactifs.

---

- 5 Par groupements hydrophiles anioniques on entend notamment les groupements carboxylés, sulfonates, phosphates, phosphonates, sulfates ou boronates.

De préférence on utilise des groupements carboxylés.

- 10 Lorsque on veut introduire des groupements carboxylés, on peut utiliser comme monomère un monoacide à fonctions vinyliques tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou l'acide crotonique, ou bien un diacide à insaturation vinylique tel que l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide maléique l'acide citraconique, le beta carboxy ethyl acrylate, ou l'acide  
15 acrylamidoglycolique.

- La synthèse de polymères filmogènes comprenant des groupements carboxylés est décrite notamment dans l'extrait de l'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 8, pages 662-663, John Wiley & Sons, Inc, 1987, le  
20 document US 4,567,099 (DOW), le document US 5,759,347 (BASF), le document US 5,750,618 (BAYER ) incorporés par référence.

- Lorsque on veut introduire des groupements sulfonates, on peut utiliser comme monomère du vinylsulfonate de sodium, de l'acide acrylamido  
25 methylpropane sulfonique, du styrène sulfonate, du methallyl sulfonate, de l'allyloxy hydroxypropyl sulphate, sulfopropyl acrylate, bis sulfopropyl acrylate, bis sulfopropyl itaconate.

- Lorsque on veut introduire des groupements sulfates, on peut utiliser comme  
30 monomère du sulfato éthyl methacrylate.

Lorsque on veut introduire des groupements phosphonates, on peut utiliser comme monomère de l'acide vinylphosphonique.

- 35 Lorsque on veut introduire des groupements phosphates, on peut utiliser comme monomère les produits de la réaction d'un monomère hydroxylé avec du  $P_2O_5$ , comme par exemple l'hydroxyethylmethacrylate phosphaté.
-

C'est la raison pour laquelle on introduit ces groupements pendant la polymérisation en émulsion en ajoutant des monomères fonctionnalisés ou des tensioactifs.

- 5 Par groupements hydrophiles anioniques on entend notamment les groupements carboxylés, sulfonates, phosphates, phosphonates, sulfates ou boronates.

De préférence on utilise des groupements carboxylés.

- 10 Lorsque on veut introduire des groupements carboxylés, on peut utiliser comme monomère un monoacide à fonctions vinyliques tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou l'acide crotonique, ou bien un diacide à insaturation vinylique tel que l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide maléique l'acide citraconique, le beta carboxy ethyl acrylate, ou l'acide acrylamidoglycolique.
- 15

- Lorsque on veut introduire des groupements sulfonates, on peut utiliser comme monomère du vinylsulfonate de sodium, de l'acide acrylamido methylpropane sulfonique, du styrène sulfonate, du methallyl sulfonate, de l'allyloxy hydroxypropyl sulphate, sulfopropyl acrylate, bis sulfopropyl acrylate, bis sulfopropyl itaconate.
- 20

- Lorsque on veut introduire des groupements sulfates, on peut utiliser comme monomère du sulfato éthyl methacrylate.
- 25

Lorsque on veut introduire des groupements phosphonates, on peut utiliser comme monomère de l'acide vinylphosphonique.

- Lorsque on veut introduire des groupements phosphates, on peut utiliser comme monomère les produits de la réaction d'un monomère hydroxylé avec du  $P_2O_5$ , comme par exemple l'hydroxyethylmethacrylate phosphaté.
- 30

Lorsque on veut introduire des groupements boronates, on peut utiliser comme monomère du styrène boronate.

5 On peut également utiliser des tensioactifs dont l'extrémité hydrophile est composée d'au moins un groupe sulfate, carboxylate, sulfonate, phosphate, phosphonate ou boronate.

10 Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau sont de préférence à base des homopolymères et copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate et styrène/butadiène/acrylate.

15 Les polymères filmogènes ont de préférence une température de transition vitreuse comprise entre environ  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+50^{\circ}\text{C}$ , de préférence entre  $0^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ . Ces polymères peuvent être préparés de manière connue en soi par polymérisation en émulsion de monomères à insaturation éthylénique à l'aide d'amorceurs de polymérisation et en présence d'agents émulsifiants et/ou dispersants usuels. La teneur en polymère dans l'émulsion se situe généralement entre 30 et 70% en poids, plus spécifiquement entre 35 et 65% en poids.

20 A titre de monomères, on peut citer les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ; les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-ethylhexyle ; les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène. Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique.

25 A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en  $\text{C}_9\text{-C}_{11}$ ), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'ethylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrénes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène.

La polymérisation en émulsion des monomères est mise en oeuvre en présence d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylethersulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylethersulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non. On peut également utiliser des tensioactifs non ioniques comme par exemple les alcools gras éthoxylés ou alkylphénoléthoxylés.

Ils sont employés à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

L'initiateur de polymérisation en émulsion, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfoxyde de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres : dextrose, saccharose, les sels métalliques. Les quantités de réducteur utilisés varient de 0 à 3% en poids par rapport au poids total des monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 70°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3% en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan ; le cyclohexène ; les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la proportion de polymère greffé et la longueur des chaînes moléculaires greffées. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

Les polymères filmogènes comprenant des groupements hydrophiles peuvent également se présenter sous forme de poudres, lesdites poudres pouvant être redispersées dans l'eau. Les poudres redispersables de polymères présentent

l'avantage par rapport aux dispersions aqueuses de pouvoir être prémélangées avec le ciment sous forme de compositions pulvérulentes prêtes à l'emploi.

Le procédé de préparation de la composition pulvérulente de polymères filmogènes comprenant des groupements hydrophiles est un procédé classique bien connu de l'homme de l'art tel que décrit par exemple dans le document WO 97/15617.

Selon un mode préféré de l'invention, le polymère filmogène de la composition selon l'invention présente une surface carboxylée et donc un taux d'acidité de surface.

Ainsi, il présente de préférence un taux d'acidité de surface compris entre 80 et 1200 microéquivalentsuivalent de fonction -COOH par gramme de polymère, de préférence compris entre 100 et 600 microéquivalentsuivalent de fonction -COOH par gramme de polymère.

Ce taux d'acidité de surface peut être mesuré à l'aide de la méthode de dosage suivante :

Une dispersion ou solution aqueuse de polymère d'un volume total de 100ml et à 5% d'extrait sec est préparée dans de l'eau déminéralisée préalablement portée à ébullition pendant une heure puis refroidie à température ambiante dans le réacteur en verre de 120 ml.

Cette dispersion est mise sous agitation et son pH est ajusté à une valeur comprise entre 10.0 et 10.5 avec de la soude à 10%.

Le dosage est ensuite effectué par un titrimètre (modèle 702 SM titrino de Metrohm) qui introduit de l'acide chlorhydrique à 0,1 M dans la suspension ou la solution de polymère jusqu'à atteindre un pH=2.

Le dosage est effectué en présence d'un bullage d'azote, afin d'éviter une pollution par des ions carbonates.

Les données (pH en fonction du volume d'acide) sont ensuite transférées sur ordinateur et ajustées numériquement selon la méthode des moindres carrés avec un modèle qui simule le dosage d'un mélange d'acides faibles. On suppose que le milieu contient une population de plusieurs acides dont le pKa est compris entre 2 et 12. L'ajustement numérique fournit la quantité d'acides présents dans l'échantillon pour chaque valeur de pKa.

La quantité d'acides faibles à la surface des latex est obtenue en sommant le nombre de moles d'acides dont le pKa est compris entre 4 et 8,5 dans l'échantillon. La valeur obtenue divisée par la masse du polymère (en g) donne le taux d'acidité (en microéquivalents/g).

l'avantage par rapport aux dispersions aqueuses de pouvoir être prémélangées avec le ciment sous forme de compositions pulvérulentes prêtes à l'emploi.

Le procédé de préparation de la composition pulvérulente de polymères filmogènes comprenant des groupements hydrophiles est un procédé classique bien connu de l'homme de l'art tel que décrit par exemple dans le document WO 97/15617.

Selon un mode préféré de l'invention, le polymère filmogène de la composition selon l'invention présente une surface carboxylée et donc un taux d'acidité de surface.

Ainsi, il présente de préférence un taux d'acidité de surface compris entre 80 et 1200 microéquivalents de fonction  $\text{-COOH}$  par gramme de polymère, de préférence compris entre 100 et 600 microéquivalents de fonction  $\text{-COOH}$  par gramme de polymère.

Ce taux d'acidité de surface peut être mesuré à l'aide de la méthode de dosage suivante :

Une dispersion ou solution aqueuse de polymère d'un volume total de 100ml et à 5% d'extrait sec est préparée dans de l'eau déminéralisée préalablement portée à ébullition pendant une heure puis refroidie à température ambiante dans le réacteur en verre de 120 ml.

Cette dispersion est mise sous agitation et son pH est ajusté à une valeur comprise entre 10.0 et 10.5 avec de la soude à 10%.

Le dosage est ensuite effectué par un titrimètre (modèle 702 SM titriné de Metrohm) qui introduit de l'acide chlorhydrique à 0,1 M dans la suspension ou la solution de polymère jusqu'à atteindre un  $\text{pH}=2$ .

Le dosage est effectué en présence d'un bullage d'azote, afin d'éviter une pollution par des ions carbonates.

Les données (pH en fonction du volume d'acide) sont ensuite transférées sur ordinateur et ajustées numériquement selon la méthode des moindres carrés avec un modèle qui simule le dosage d'un mélange d'acides faibles. On suppose que le milieu contient une population de plusieurs acides dont le  $\text{pK}_a$  est compris entre 2 et 12. L'ajustement numérique fournit la quantité d'acides présents dans l'échantillon pour chaque valeur de  $\text{pK}_a$ .

La quantité d'acides faibles à la surface des latex est obtenue en sommant le nombre de moles d'acides dont le  $\text{pK}_a$  est compris entre 4 et 8,5 dans l'échantillon. La valeur obtenue divisée par la masse du polymère (en g) donne le taux d'acidité (en microéquivalents/g).



Les liants minéraux hydrauliques peuvent être choisis parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux. D'autres composés souvent ajoutés comme additifs au ciment présentent également des propriétés hydrauliques comme les cendres volantes, les schistes calcinés. On

5 peut également citer les pouzzolanes qui en réagissant avec la chaux forment des silicates de calcium et donc peuvent être influencés par les CSH.

La formulation des liants hydrauliques de mortiers ou des bétons adjuventés de polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles (latex  
10 comprenant des fonctions hydrophiles) est identique à celle des mortiers ou bétons de ciment Portland courants. Les proportions du mélange doivent simplement être ajustées pour tenir compte de la proportion d'eau contenue dans l'émulsion de latex comprenant des fonctions hydrophiles et de l'important  
15 des fonctions hydrophiles employé, le rapport eau/ciment (E/C) sera compris entre 0,30 et 0,40 ( 0,35 dans les exemples de l'invention).

Ainsi, d'une manière générale, les liants hydrauliques de mortier ou de béton adjuventés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles  
20 anioniques comprennent entre 0,1 % et 30 % en poids de polymère sec par rapport au poids du ciment.

De préférence, les liants hydrauliques de mortier ou de béton adjuventés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques  
25 comprennent entre 0,1 % et 20 % en poids de polymère sec par rapport au poids du ciment.

Les compositions de liants hydrauliques de l'invention peuvent contenir en outre les additifs habituellement utilisés dans ce domaine comme par exemple des  
30 superplastifiants ou des fumées de silice.

De plus, la Demanderesse a pu mettre en évidence le résultat suivant : l'effet des silicates de calcium hydratés sur la diminution du retard de prise de la composition de liant hydraulique adjuventée en additif comprenant des fonctions  
35 hydrophiles est encore amélioré si le silicate de calcium hydraté est mis en suspension avec l'additif comprenant des fonctions hydrophiles pendant un temps suffisamment long avant l'ajout de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles au liant minéral hydraulique.

Ainsi quand l'additif comprenant des fonctions hydrophiles considéré est un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques (latex comprenant des fonctions hydrophiles), comme c'est le cas dans l'exemple 3.c, le retard de prise de la composition de liant hydraulique est diminué par 2 lorsque 50% en poids de silicates de calcium hydratés par rapport au poids de polymère sec a été ajouté en même temps que le ciment, est diminué par 4 lorsque la même quantité de silicates de calcium hydratés a été laissée en suspension avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles pendant 2 jours avant l'ajout de ciment, et est diminué par 8 lorsque la même quantité de silicates de calcium hydratés a été laissée en suspension avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles pendant 5 jours avant l'ajout de ciment.

Cette période de mise en équilibre des silicates de calcium hydratés avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles peut être écourtée en jouant sur la température.

Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé amélioré pour améliorer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprenant les étapes suivantes :

- 1) on mélange une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés ou d'une silice ayant une grande surface spécifique à l'additif comprenant des fonctions hydrophiles dans une solution aqueuse sous agitation; et
- 2) on ajoute la composition de liants minéraux hydrauliques au mélange obtenu à l'étape 1;

La durée du mélange de l'étape 1 et la température sont des paramètres qui peuvent être adaptés aisément par l'homme de l'art pour obtenir le résultat qu'il recherche.

Un deuxième mode de réalisation possible pour améliorer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprend une étape supplémentaire après l'étape 1 de séchage de la suspension obtenue à l'étape 1.

Le séchage peut être réalisé par toute méthode connue de l'homme de l'art. De préférence on utilise une méthode de séchage adaptée à l'obtention d'une

Ainsi quand l'additif comprenant des fonctions hydrophiles considéré est un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques (latex comprenant des fonctions hydrophiles), comme c'est le cas dans l'exemple 3.c,

le retard de prise de la composition de liant hydraulique est diminué par 2  
 5 lorsque 50% en poids de silicates de calcium hydratés par rapport au poids de polymère sec a été ajouté en même temps que le ciment, est diminué par 4 lorsque la même quantité de silicates de calcium hydratés a été laissée en suspension avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles pendant 2 jours avant l'ajout de ciment, et est diminué par 8 lorsque la même quantité de  
 10 silicates de calcium hydratés a été laissée en suspension avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles pendant 5 jours avant l'ajout de ciment.

Cette période de mise en équilibre des silicates de calcium hydratés avec le latex comprenant des fonctions hydrophiles peut être écourtée en jouant sur la  
 15 température.

Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé amélioré pour améliorer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprenant les étapes suivantes :

- 20 1) on mélange une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés ou d'une silice ayant une grande surface spécifique à l'additif comprenant des fonctions hydrophiles dans une solution aqueuse sous agitation; et
- 2) on ajoute la composition de liants minéraux hydrauliques au mélange obtenu à l'étape 1;

25 La durée du mélange de l'étape 1 et la température sont des paramètres qui peuvent être adaptés aisément par l'homme de l'art pour obtenir le résultat qu'il recherche.

30 Un deuxième mode de réalisation possible pour améliorer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprend une étape supplémentaire après l'étape 1 de séchage de la suspension obtenue à l'étape 1.

35 Le séchage peut être réalisé par toute méthode connue de l'homme de l'art. De préférence on utilise un procédé de séchage par atomisation adaptée à l'obtention d'une

poudre de polymère redispersable telle que décrite dans le document WO 97/15617.

5 Ce mode de réalisation particulier permet d'obtenir à la fin de l'étape 2 une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur, qui est stable au stockage et se redisperse rapidement et facilement dans la composition de liant minéral hydraulique.

10 La présente invention a donc aussi pour objet une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

15 Toutes les définitions des différents ingrédients de ce procédé sont indiquées ci-dessus.

20 Les composition de liants minéraux hydrauliques adjuventés en additifs hydrophiles de l'invention présentent de bonnes propriétés mécaniques et un retard de prise nettement diminué.

25 Lorsque le liant hydraulique est un mortier, on remarque, en outre, un effet positif des silicates de calcium hydratés sur la diminution du temps ouvert provoquée par la présence de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles, en particulier quand cet additif est un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques (latex comprenant des fonctions hydrophiles).

30 Les compositions de liants minéraux hydrauliques de l'invention peuvent être utilisées dans toutes les applications pour lesquelles on utilise un liant hydraulique. On peut citer en particulier les ciment-colles carrelage, les enduits de lissage et de ragréage, les colles et enduits pour complexes isolants, les enduits de sol auto-nivellant, les mortiers de réparation, les revêtements d'étanchéité et les coulis de cimentation des puits de pétrole.

35 L'objet et les avantages de la présente invention apparaîtront de façon encore plus évidente au vu des différents exemples de mise en oeuvre exposés ci-après.

**EXEMPLES****Exemple 1 : Préparation du polymère filmogène comprenant des groupements carboxylés**

5

Dans les exemples qui suivent, le latex utilisé est un latex Rhoximat150 commercialisé par la société Rhodia.

Il s'agit d'une suspension colloïdale constituée de billes polymériques submicroniques, résultant de la co-polymérisation du styrène et du butadiène, des chaînes polyacryliques sont ensuite greffées en surface.

10

**Exemple 2 : Préparation de la pâte cimentaire**

Le ciment utilisé dans ces exemples est du ciment CEM I PM-ES 52,5 dénommé HTS dans la suite.

15

Les échantillons sont gâchés à un rapport pondéral eau/ciment fixé à 0,35.

On rajoute 5% en masse d'extrait sec de latex PSB150 afin de se rapprocher des cas réels des formulations de mortier-colle.

Dans les exemples qui suivent trois types de C-S-H ont été utilisés :

20

- de la silice de précipitation (a, b et e =0); commercialisée par Rhodia sous le nom Tixosil T92 (C-S-H\_0)
- du C-S-H avec a=0,66, b=0 et e=0 (C-S-H\_0,66)
- du C-S-H avec a=1,5, b=0 et e =0 (C-S-H\_1,5)

25

Les deux derniers C-S-H ont été synthétisés par mélange de chaux obtenue par décarbonation de calcite (12 heures à 1000°C) et de silice T92 dans les proportions appropriées en suspension dans le l'eau distillée désionisée (rapport liquide/solide = 15).

La suspension est maintenue sous agitation à 25°C pendant une semaine.

30

Le C-S-H est ensuite isolé par filtration sous vide sur verre fritté et le résidu d'eau est éliminé par un lavage à l'acétone suivi d'un lavage à l'éther.

**Exemple 3 : Influence de l'ajout de charges minérales silicatées sur l'évolution des propriétés mécaniques de pâtes de ciment adjuventées de**

35

latex.

1- Mesure de l'accroissement de la cohésion à l'aide d'un viscoélasticimètre

La prise de la pâte de ciment adjuventée ou non de latex est suivie par rhéométrie dynamique à l'aide d'un viscoélasticimètre ARES (rheometrics).

L'accroissement de la cohésion est suivi par la mesure au cours du temps du module élastique  $G'$  de l'échantillon.

- 5 Pendant la mesure, on impose au matériau une déformation sinusoïdale de  $1.5 \cdot 10^{-5}$  rad, inférieure à la déformation critique, c'est à dire que l'on ne déstructure pas la pâte cimentaire.

La fréquence est gardée constante à 1 radian/seconde.

- 10 La géométrie utilisée (**figure 1**) est non conventionnelle de type mélangeur (Ait-Kadi, A., Marchal, P., Chrissemant, A.S., Bousmina, M., Choplin, L., "Mixer-type rheometry for complex fluids", Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials ASME, Vol.FED 243/MD 78, pp. 159-170, (1997)).

- 15 a) Comparaison entre une pâte de ciment seule et une pâte de ciment adjuventée de latex comprenant des fonctions hydrophiles.

L'évolution des modules élastiques de la pâte de ciment pure et de la pâte adjuventée de latex comprenant des fonctions hydrophiles est présentée sur la **figure 2**.

- 20 On observe que la pâte adjuventée de latex comprenant des fonctions hydrophiles n'acquiert que peu de résistance mécanique pendant environ 400 minutes contrairement à la pâte de ciment sans additif.

Ainsi, la matrice cimentaire adjuventée de latex comprenant des fonctions hydrophiles présente un important retard de prise.

- 25 b) On réalise des essais en ajoutant dans la matrice cimentaire des silicates de calcium hydratés.

La **figure 3** présente la diminution du retard de prise obtenue avec un ajout de 50% en poids de CSH\_0,66 par rapport à la masse de latex.

- 30 Si on se réfère à la valeur de module élastique de 300 kPa comme pouvant être prise comme indication de début de prise, l'ajout de latex multiplie le temps de prise par 4,3, alors que le mélange latex-C-S-H ne le multiplie que par 1,7.

- c) On réalise des essais en mélangeant préalablement à l'ajout de liant hydraulique le C-S-H et le latex comprenant des fonctions hydrophiles.

- 35 Le mélange préalable du latex avec le C-S-H diminue encore le temps de prise et d'autant plus que la durée du mélange est grande.

La **figure 4** présente les résultats obtenus avec un C-S-H<sub>1,5</sub> mélangé au turbula à 25°C avec le latex et la quantité d'eau nécessaire au gâchage du ciment.

5 L'ajout de 50% de C-S-H<sub>1,5</sub> par rapport à la masse de latex sans mélange préalable divise le temps de prise par 1,8 alors qu'avec un mélange préalable de 48h le temps de prise est divisé par 2,24 et 2,6 après un mélange préalable de 120h.

10 La stoechiométrie en calcium du C-S-H, autrement dit la valeur du coefficient  $\alpha$ , a également un effet sur le temps de prise. Comme on le voit sur la **figure 4**, plus le rapport est faible moins la prise de la pâte est retardée.

15 Dans le cas où on ajoute de la silice ultrafine pure Tixosil T92 commercialisée par Rhodia, on observe une diminution du retard de prise obtenue du même ordre de grandeur que dans le cas où on utilise des CSH<sub>0,66</sub>.

## **2- Mesure des propriétés élastiques de la pâte de ciment à l'aide d'un rhéomètre dynamique.**

20 Outre la diminution du retard de prise provoqué par le latex, l'ajout de C-S-H semble améliorer les propriétés élastiques de la pâte de ciment.

25 Ces propriétés peuvent être également évaluées par rhéométrie dynamique. Dans ce cas, à un temps donné, on applique une déformation croissante au matériau ; tant que la déformation est élastique le module est constant ; en revanche la diminution du module avec l'augmentation de la déformation imposée traduit la destruction de sa structure.

30 Dans tous les essais réalisés, 50% de charges minérales ont été ajoutés par rapport à la masse de latex.

La limite élastique d'une pâte de ciment pure correspond à une déformation d'environ 0.0065%.

L'ajout de latex PSB150 à la pâte de ciment augmente considérablement la déformation supportable par la pâte puisqu'elle est alors environ 0.02%.

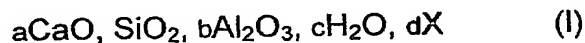
35 L'ajout d'un mélange latex-C-S-H augmente encore la déformation maximale supportable par la pâte et d'autant plus que le latex et le C-S-H sont mélangés longtemps au préalable à l'ajout de la pâte de ciment.

Ainsi, lorsque le latex et le C-S-H sont mélangés pendant une durée de 5 jours au préalable à l'ajout de la pâte de ciment, la déformation maximale atteint 0,05%, soit plus du double de la déformation supportable de la pâte adjuventée de latex seul.



### Revendications

1. Procédé pour accélérer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés ou de silice à grande surface spécifique à ladite composition.
2. Procédé pour améliorer la prise d'une composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles comprenant les étapes suivantes :
  - 1) on ajoute une quantité suffisante de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique à l'additif comprenant des fonctions hydrophiles dans une solution aqueuse sous agitation;
  - 2) on ajoute la composition de liants minéraux hydrauliques à la suspension obtenue à l'étape 1;
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire de séchage de la suspension obtenue à l'étape 1.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le séchage est effectué par un procédé d'atomisation.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les silicates de calcium hydratés sont des composés de formule (I) suivante :



- dans laquelle :
- X représente un alcalin choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs ou leur mélange; avec
- $$0 \leq a \leq 2$$
- $$0 \leq b \leq 1$$
- $$1 \leq c \leq 5$$
- $$0 \leq d \leq 1$$

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les silicates de calcium hydratés sont des composés de formule (I) dans laquelle :

$$0 \leq a \leq 0,66$$

$$0 \leq b \leq 1$$

$$1 \leq c \leq 5$$

$$0 \leq d \leq 0,4.$$

5

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les silicates de calcium hydratés sont des composés de formule (I) dans laquelle a, b et d sont nuls, c'est à dire de la silice.

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la silice est une silice de précipitation.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la silice est une silice ayant une grande surface spécifique.

15

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la surface spécifique est d'au moins  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la surface spécifique est d'au moins  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

25

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la quantité de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique est comprise entre 0,5 et 200% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

30

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la quantité de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques est comprise entre 10 et 100% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.

35

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que la quantité de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique introduite dans la composition de liants minéraux hydrauliques adjuventées en additif comprenant des fonctions hydrophiles anionique est d'environ 50% en poids de silicates de calcium hydratés ou de silice de grande surface spécifique sec par rapport au poids de l'additif comprenant des fonctions hydrophiles anioniques sec.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que l'additif comprenant des fonctions hydrophiles peut être un polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques.
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisée en ce que les groupements hydrophiles anioniques sont choisis parmi les groupements carboxylés, sulfonates, phosphates, phosphonates, sulfates ou boronates.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisée en ce que les groupements hydrophiles anioniques sont des groupements carboxylés.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le polymère filmogène est à base d'au moins un homopolymère ou d'au moins un copolymère acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate ou styrène/butadiène/acrylate.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le polymère filmogène est à base d'au moins un copolymère styrène/butadiène.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que le polymère filmogène est préparé par un procédé de polymérisation en émulsion.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que le polymère filmogène est sous forme de dispersion aqueuse.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que le polymère filmogène est sous forme de poudre, ladite poudre pouvant être redispersée dans l'eau.
- 5 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, caractérisé en ce que le polymère filmogène présente une surface carboxylée et donc un taux d'acidité de surface.
- 10 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisée en ce que le taux d'acidité de surface est compris entre 80 et 1200 microéquivalents de fonction -COOH par gramme de polymère.
- 15 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisée en ce que le taux d'acidité de surface est compris entre 100 et 600 microéquivalents de fonction -COOH par gramme de polymère.
- 20 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 25, caractérisé en ce que les liants minéraux hydrauliques adjuventés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques comprennent entre 0,1 % et 30 % en poids de polymère sec par rapport au poids du liant hydraulique.
- 25 27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que les liants minéraux hydrauliques adjuventés en polymère filmogène comprenant des groupements hydrophiles anioniques comprennent entre 0,1 % et 20 % en poids de polymère sec par rapport au poids du liant hydraulique.
- 30 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée en ce que le liant hydraulique est choisie parmi les ciments qui peuvent être de type portland, alumineux ou de hauts fourneaux, les cendres volantes, les schistes calcinés ou les silicates de calcium formés par la réaction des pouzzolanes avec de la chaux.
- 35 29. Composition de liants minéraux hydrauliques adjuventée en additif comprenant des fonctions hydrophiles susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28.
30. Utilisation de la composition de liants minéraux hydrauliques selon la revendication 29 dans les ciment-colles carrelage, les enduits de lissage et de

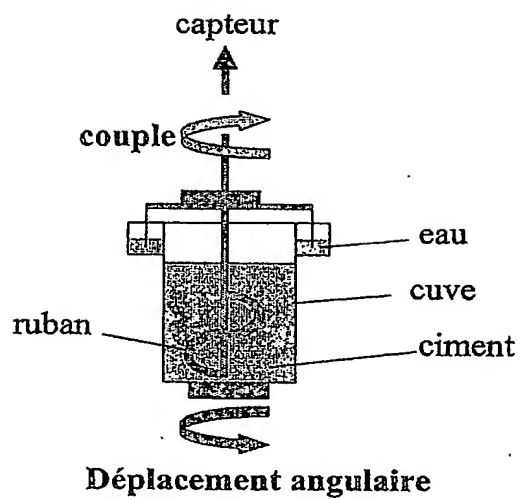
ragréage, les colles et enduits pour complexes isolants, les enduits de sol autonivellant, les mortiers de réparation, les revêtements d'étanchéité ou les coulis de cimentation des puits de pétrole.

---

5

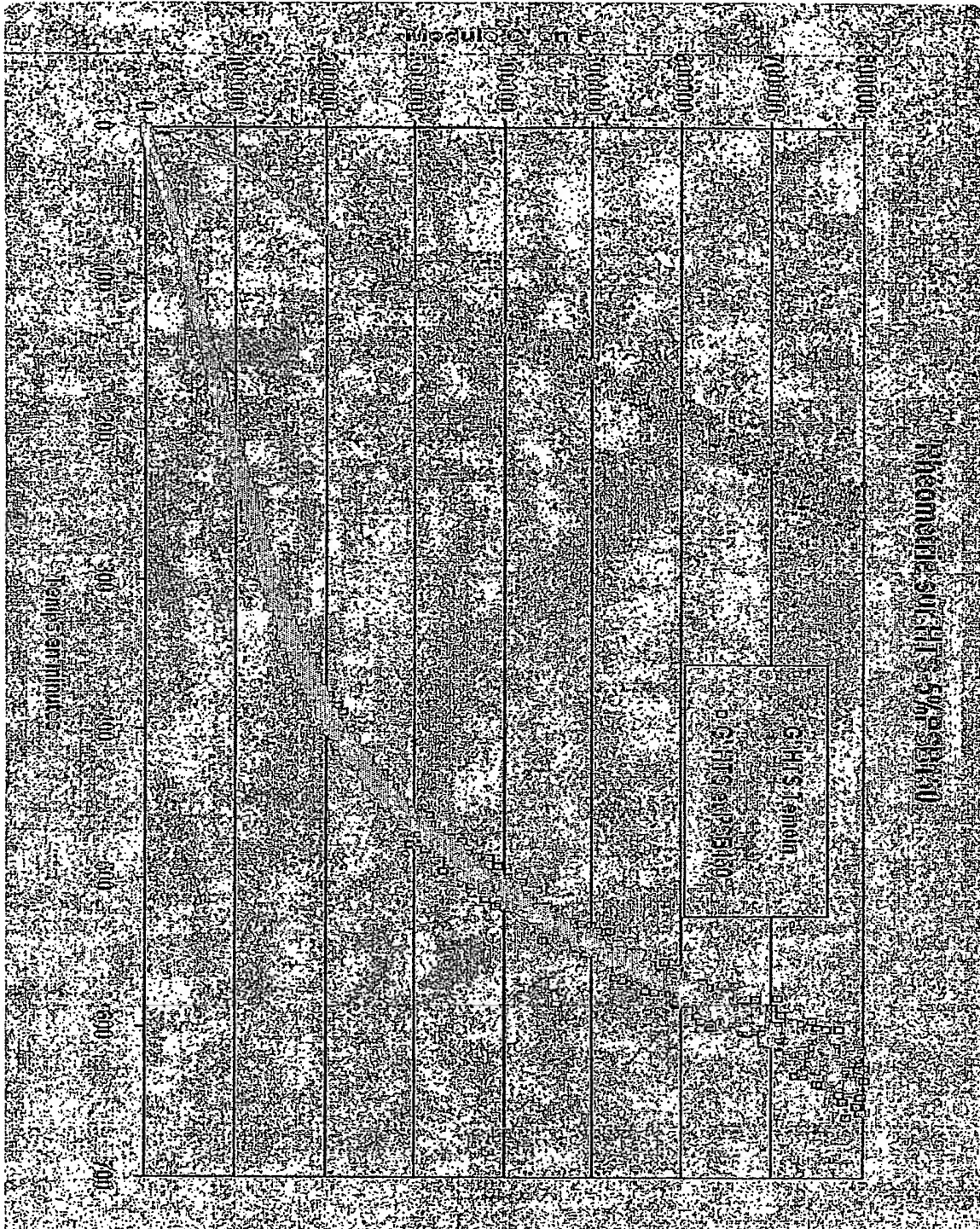
10

◉ Figure 1



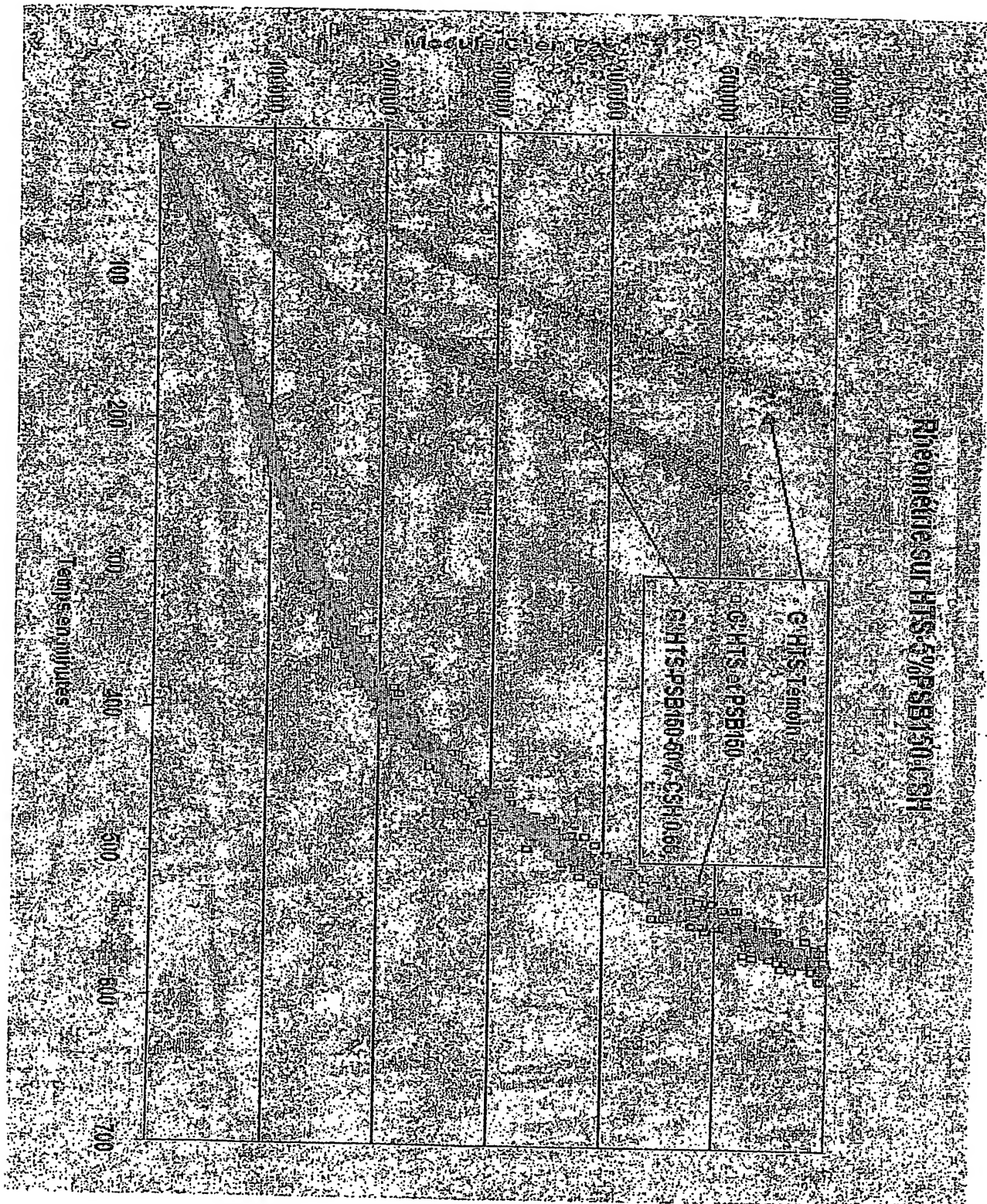
$\varnothing$  cuve = 20 mm  
 h cuve = 35 mm  
 $\varnothing$  axe = 3 mm  
 $\varnothing$  ruban = 16.7 mm  
 h ruban = 15.5 mm  
 e ruban = 1 mm  
 l ruban = 5 mm

Figure 2



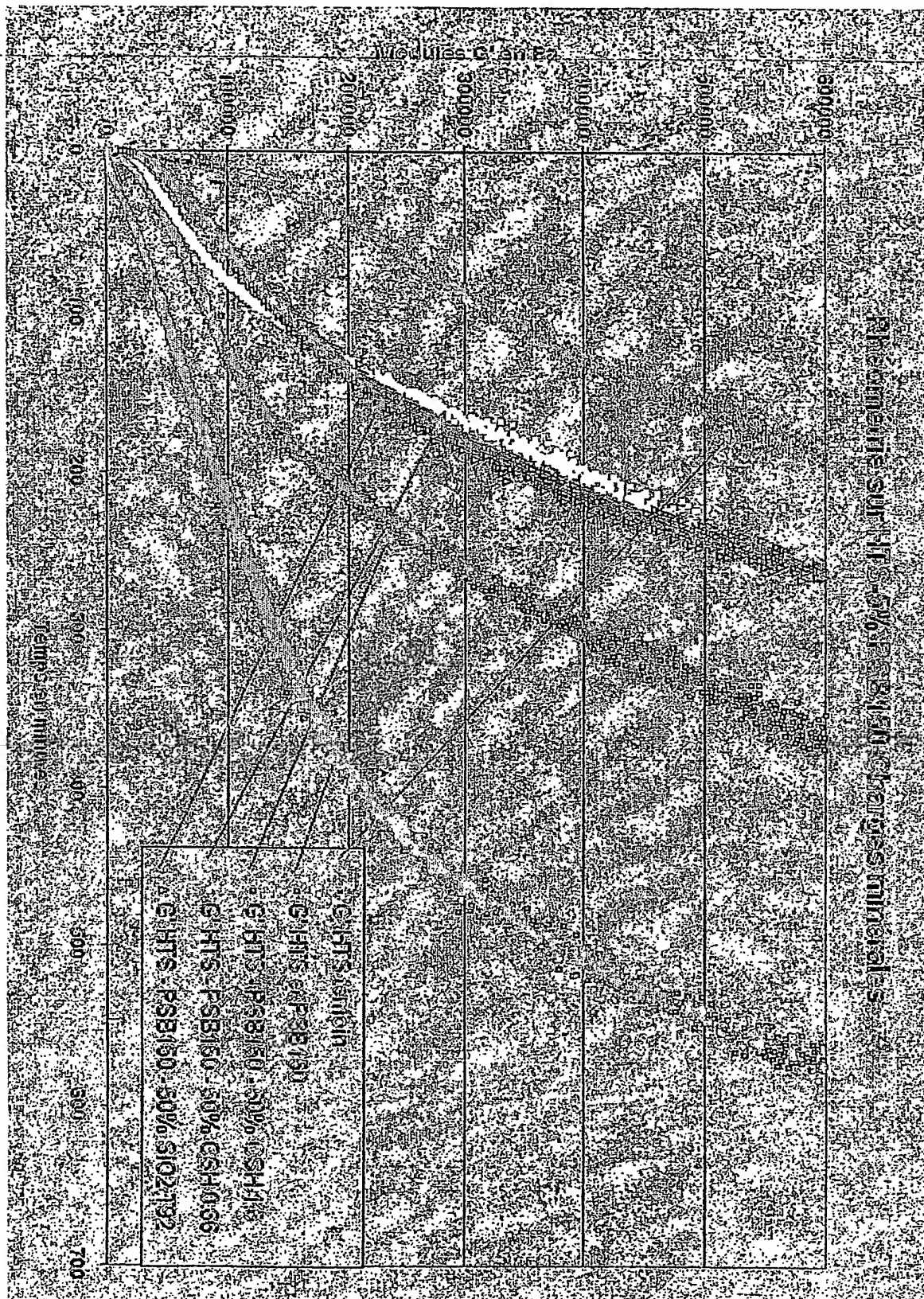


### Figure 3





### Figure 4



**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 26089

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)	R 02085 / IA
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>	02 08088

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE POUR ACCELERER LA PRISE D'UNE COMPOSITION DE LIANTS MINERAUX HYDRAULIQUES ADJUVENTEE EN ADDITIF COMPRENANT DES FONCTIONS HYDROPHILES, AINSI QUE LA COMPOSITION SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENUE PAR CE PROCEDE ET SON UTILISATION..

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

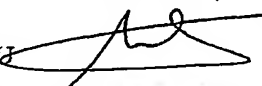
**RHODIA CHIMIE**  
26, Quai Alphonse Le Gallo  
92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
3, rue Michel Ange  
75794 PARIS CEDEX 16

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :** (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

<b>Nom</b>		CASTAING	
<b>Prénoms</b>		Jean-Christophe	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	30, rue Pradier	
	<b>Code postal et ville</b>	75019	PARIS
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		TAQUET	
<b>Prénoms</b>		Pascal	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	7, rue des Primevères	
	<b>Code postal et ville</b>	60340	VILLERS SOUS SAINT LEU
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		NONAT	
<b>Prénoms</b>		André	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	7, rue du Closeau	
	<b>Code postal et ville</b>	21380	EPAGNY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)  
Aubervilliers, le 20 Novembre 2002

Isabelle ANDRIEU 

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02085 / IA	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 08088	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
<p>PROCEDE POUR ACCELERER LA PRISE D'UNE COMPOSITION DE LIANTS MINERAUX HYDRAULIQUES ADJUVENTEE EN ADDITIF COMPRENANT DES FONCTIONS HYDROPHILES, AINSI QUE LA COMPOSITION SUSCEPTIBLE D'ETRE OBTENUE PAR CE PROCEDE ET SON UTILISATION.</p>			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
<p>RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX</p>			
<p>CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3, rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16</p>			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		NICOLEAU	
<b>Prénoms</b>		Luc	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	41, rue Jeamin	
	<b>Code postal et ville</b>	21000	DIJON
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Aubervilliers, le 20 Novembre 2002			
Isabelle ANDRIEU			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.

**Best Available Copy**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**